

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-268259

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 05-079046

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

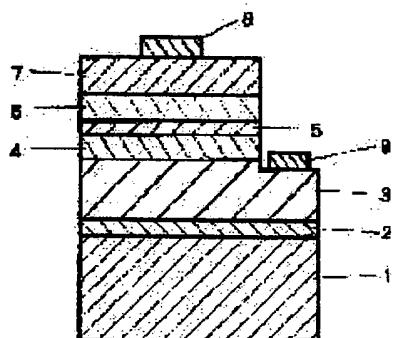
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

## (54) GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable a gallium nitride compound semiconductor light emitting element to be lessened in forward potential and improved in emission efficiency by a method wherein a P-type GaN contact layer is formed on a specific Mg-doped clad layer.

**CONSTITUTION:** A buffer layer 2 is grown on a sapphire substrate 1, and then an Si-doped N-type GaN layer 3 is made to grow thereon. Thereafter, an Si-doped Ga<sub>0.86</sub>Al<sub>0.14</sub>N layer 5 is grown as an N-type clad layer 4, and furthermore an Si-doped In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N layer 6 is grown as an N-type active layer 5. Then, an Mg-doped P-type GaN layer is grown as a P-type contact layer 6. Thereafter, the substrate 1 is taken out of a reaction oven and annealed to lessen a P-type GaAl layer 6 and a P-type GaN contact layer 7 in resistance. The wafer obtained as above is etched to make the N-type GaN layer 3 exposed, an Au electrode 8 is provided to the P-type GaN contact layer 7, an Al electrode 9 is provided onto the N-type GaN layer 3, and then the wafer is annealed again and then cut into chips.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2778405

[Date of registration] 08.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The gallium nitride system compound semiconductor light emitting device characterized by providing the p mold GaN contact layer by which Mg was doped as a layer by which an electrode should be formed in the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of the double hetero structure of having p-n junction, on the p mold Ga<sub>1-X</sub>Al<sub>X</sub>N (however, X < 0.5) cladding layer by which Mg was doped.

[Claim 2] The thickness of said p mold Ga<sub>1-X</sub>Al<sub>X</sub>N cladding layer is a gallium nitride system compound semiconductor light emitting device according to claim 1 characterized by being 10A or more and 0.2 micrometers or less.

[Claim 3] The thickness of said p mold GaN contact layer is a gallium nitride system compound semiconductor light emitting device according to claim 1 characterized by being 10A or more and 0.5 micrometers or less.

[Claim 4] On n mold gallium nitride system compound semiconductor layer, an n mold Ga<sub>1-Y</sub>Al<sub>Y</sub>N cladding layer (however, Y < Y < 1), the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device according to claim 1 characterized by carrying out the laminating of the n mold In<sub>Z</sub>Ga<sub>1-Z</sub> barrier layer (however, Z < Z < 1) to order, and carrying out the laminating of said p mold Ga<sub>1-X</sub>Al<sub>X</sub>N cladding layer on the n mold In<sub>Z</sub>Ga<sub>1-Z</sub> barrier layer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the light emitting device which used the gallium nitride system compound semiconductor, especially its forward voltage (Vf) is low and it relates to a gallium nitride system compound semiconductor light emitting device with a still higher radiant power output.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since gallium nitride system compound semiconductors, such as GaN, GaAIN, InGaN, and InAlGaN, have direct transition and a band gap changes to 1.95eV – 6eV, promising \*\* of light emitting diode, the laser diode, etc. is carried out as an ingredient of a light emitting device, to the light emitting device using current and this ingredient, p mold dopant was doped on n mold gallium nitride system compound semiconductor — high — the so-called blue light emitting diode of the metal-insulator-semiconductor structure which carried out the laminating of the gallium nitride system compound semiconductor of i mold [ \*\*\*\* ] is known.

[0003] Generally, the light emitting device of metal-insulator-semiconductor structure had the very low radiant power output, and it was still inadequate for putting in practical use. high — i mold [ \*\*\*\* ] — low — it considers as p mold [ \*\*\*\* ] and the technique which carries out electron beam irradiation to i mold gallium nitride system compound semiconductor layer is indicated in JP,3-218325,A as a technique for realizing the light emitting device of the p-n junction which raised the radiant power output. moreover, the thing which we do above 400 degrees C by Japanese Patent Application No. No. 357046 [ three to ] for annealing of the i mold gallium nitride system compound semiconductor layer — low — the technique used as p mold [ \*\*\*\* ] was proposed.

[0004] As a light emitting device using the gallium nitride system compound semiconductor of p-n junction, in JP,4-242985,A, the laser component of terrorism structure is proposed to double, and the light emitting diode of terrorism structure is proposed by JP,4-209577,A to the double which makes InGaAIN a luminous layer.

#### [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is known that the semi-conductor light emitting device of p-n junction has [ the terrorism structure ] a radiant power output larger than gay structure to double, and pass through a laser component at least, and it will be unrealizable if it is not terrorism structure. However, according to factors, such as a class of gallium nitride system compound semiconductor used, and a presentation ratio, when the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of double hetero structure is realized, since the crystallinity of a gallium nitride system compound semiconductor differs remarkably, a big difference appears in a radiant power output. When extreme, it is actual that the component which does not show luminescence at all is made. And since the electrode formed in p mold crystal and its p mold crystal of a gallium nitride system compound semiconductor has not carried out ohmic contact when an electrode is actually prepared and it considers as component structure, to the defined forward current, forward voltage (Vf) becomes high and there is a problem that luminous efficiency falls. For this reason, if the light emitting diode of hetero structure is not produced commercially but results in a laser component, the actual condition has not yet carried out even an oscillation at a gallium nitride system compound semiconductor light emitting device.

[0006] Therefore, by offering the structure of a gallium nitride system compound semiconductor where p mold crystal and ohmic contact are acquired, the 1st purpose of this invention reduces Vf and is to raise luminous efficiency. Moreover, it is in the 2nd purpose raising the radiant power output of a light emitting device by offering the structure of the light emitting device of new double hetero structure using the gallium nitride system compound semiconductor.

#### [0007]

[Means for Solving the Problem] By forming an electrode in p mold gallium nitride which carried out the laminating on specific p mold gallium nitride system compound semiconductor, ohmic contact in an electrode and p mold gallium nitride layer was acquired, and we newly found out that luminous efficiency improved. By making the light emitting device using the p mold gallium nitride system compound semiconductor layer into specific double hetero structure furthermore, and limiting the class of gallium nitride system compound semiconductor which constitutes double hetero structure, the component which carried out the laminating of the gallium nitride system compound semiconductor which was most excellent in crystallinity was obtained, and it found out that a radiant power output improved. Namely, the gallium nitride system compound

semiconductor light emitting device of this invention In the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of the double hetero structure of having p-n junction As a layer by which an electrode should be formed on the p mold Ga1-XAlXN (however,  $X < X < 0.5$ ) cladding layer by which Mg was doped It is characterized by providing the p mold GaN contact layer by which Mg was doped. The light emitting device of further specific double hetero structure On n mold gallium nitride system compound semiconductor layer, an n mold Ga1-YAlYN cladding layer (however,  $Y < Y < 1$ ), It is characterized by carrying out the laminating of an n mold InZGa1-ZN barrier layer (however,  $Z < Z < 1$ ), said p mold Ga1-XAlXN cladding layer, and said p mold GaN contact layer.

[0008] The sectional view showing the structure of the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of this invention is shown in drawing 1. Sequentially from the bottom, on a substrate 1, a buffer layer 2 and n mold gallium nitride system compound semiconductor layer 3, It has the structure where the laminating of the n mold Ga1-YAlYN cladding layer 4 ( $Y < Y < 1$ ), the n mold InZGa1-ZN ( $Z < Z < 1$ ) barrier layer 5, the Mg dope p mold Ga1-XAlXN ( $X < X < 0.5$ ) cladding layer 6, and the Mg dope p mold GaN contact layer 7 was carried out to order. In addition, the electrode with which 8 was prepared in the Mg dope p mold GaN contact layer 7, and 9 are the electrodes prepared in n mold gallium nitride system compound semiconductor layer 3. Sapphire, ZnO, SiC, Si, etc. are used for a substrate 1. AlN, GaN, GaAIN, etc. are used for a buffer layer 2.

[0009] In the above and a gallium nitride system compound semiconductor light emitting device, especially the class of n mold gallium nitride system compound semiconductor layer 3 does not have what is limited, and the layer which grew as n mold dopants, such as Si, germanium, Te, and Se, were doped to the gallium nitride system compound semiconductor of non dopes (additive-free), such as GaN, GaAIN, InGaN, and InAlGaN, or the gallium nitride system compound semiconductor of a non dope and n mold property was shown in it can be used.

[0010] Next, the n mold Ga1-YAlYN cladding layer 4 needs to make the presentation the gallium nitride aluminum of 3 yuan mixed crystal which does not contain In. It is because the crystallinity of a cladding layer 4 will worsen and a radiant power output will decline, if the n mold Ga1-YAlYN cladding layer 4 is made to newly contain an indium. Moreover, by making Y value of an n mold Ga1-YAlYN cladding layer into the range of  $Y < Y < 1$ , it can act as an n mold cladding layer, and can consider as desirable double hetero structure. Crystalline good n mold cladding layer 4 with few lattice defects is obtained by making Y value or less into 0.5 still more preferably. As described above, Ga1-YAlYN of a non dope or Ga1-YAlYN which grew so that n mold dopant might be doped and n mold property might be shown can be used for the n mold Ga1-YAlYN cladding layer 4.

[0011] Next, the n mold InZGa1-ZN barrier layer 5 needs to make the presentation the indium nitride gallium of 3 yuan mixed crystal which does not contain aluminum. Because, since a barrier layer is in the inclination which it is a luminous layer, luminescence of a deep level will appear if this luminous layer is made to contain aluminum, and checks luminescence between bands of InGaN, it is not desirable to use it as a barrier layer. Since the n mold InZGa1-ZN barrier layer 5 can transform luminescence wavelength even to red from purple by making the Z value into the range of  $Z < Z < 1$ , it is very advantageous. As described above, an n mold InZGa1-ZN barrier layer dopes the InZGa1-ZN layer or n mold dopant of a non dope, and can use 1-Z layer of InZGa(s) which grew so that n mold property might be shown. Moreover, the InZGa1-ZN layer which grew so that p mold dopants, such as Mg, Zn, Cd, Be, and calcium, might be doped as an emission center and n mold property might be shown can also be used. 1-Z layer of InZGa(s) which grew so that n mold dopant and p mold dopant might furthermore be doped and n mold property might be shown can also be used. By doping these dopants and considering as n mold, the color purity of the luminescent color can be improved and a radiant power output can be raised.

[0012] Next, the Mg dope p mold Ga1-XAlXN cladding layer 6 needs to make the presentation the gallium nitride aluminum of 3 yuan mixed crystal which does not contain In as well as the n mold Ga1-YAlYN cladding layer 4. It is because the crystallinity of p mold cladding layer 6 worsens by making an indium contain as described above, and it is hard coming to show p mold property. Moreover, it is necessary to make X value of the p mold Ga1-XAlXN cladding layer 6 into the range of  $X < X < 0.5$ . By making it larger than 0, it can act as a p mold cladding layer, and can consider as desirable double hetero structure, and crystalline good p mold cladding layer 6 with few lattice defects is obtained by making it smaller than 0.5. Conversely, since the crystallinity of the p mold GaN contact layer 7 which carries out a laminating to it being 0.5 or more on p mold cladding layer 6 worsened and the ohmic contact to the contact layer 7 and an electrode 8 was not acquired, less than 0.5 were made into the limited value. Furthermore, as for the thickness of this Mg dope p mold Ga1-XAlXN cladding layer 6, it is desirable to make it the range of 10A or more and 0.2 micrometers or less. If thinner than 10A, it will become easy to connect with the n mold InZGa1-ZN barrier layer 5 which carries out a laminating too hastily electrically, and will be hard to act on the bottom of it as a cladding layer. Conversely, when thicker than 0.2 micrometers, it is in the inclination for a crack to become easy to go into a crystal and for crystallinity to worsen. Furthermore, in this p mold Ga1-XAlXN cladding layer, an important thing is having acquired p mold property with this Mg by setting p mold dopant to Mg. If p mold dopants, such as other p mold dopants, for example, Zn, Cd, Be, calcium, etc., are doped instead of this Mg, p mold property will become is hard to be acquired, and it is in the inclination for a radiant power output to decline.

[0013] next, the duality in which the Mg dope p mold GaN contact layer 7 does not include the presentation for In and aluminum -- it is necessary to consider as the gallium nitride of mixed crystal It is because an

electrode 8 and ohmic contact become is hard to be acquired and luminous efficiency falls by making an indium and aluminum contain. As for especially the thickness of the p mold GaN contact layer, it is desirable to adjust to 10A or more and 0.5 micrometers or less. If thinner than 10A, it will become easy to connect with the p mold GaAIN cladding layer 6 too hastily electrically, and will be hard to act as a contact layer. moreover, the duality from which a presentation differs on the GaAIN cladding layer 6 of 3 yuan mixed crystal — in order to carry out the laminating of the GaN contact layer of mixed crystal, when the thickness is conversely made thicker than 0.5 micrometers, it is easy to generate the lattice defect by the misfit during a crystal in the GaN contact layer 7, and is in the inclination for crystallinity to fall. In addition, the thickness of the contact layer 7 can reduce Vf and can raise luminous efficiency, so that it is thin. Moreover, p mold dopant of this p mold GaN contact layer 7 needs to be Mg. When other p mold dopants are doped instead of Mg, it is in the inclination as for which p mold property becomes is hard to be acquired, and it is in the inclination for ohmic contact to be hard to be acquired.

[0014] Moreover, annealing processing of 400 degrees C or more in which the p mold Ga1-XAlXN cladding layer 6 and a p mold GaN layer are indicated as a means to form low resistance further, to above-mentioned Japanese Patent Application No. No. 357046 [ three to ] may be performed. If annealing is performed, both p mold cladding layer and p mold contact layer can resistance-ize, and can raise a radiant power output more.

[0015]

[Function] By forming the Mg dope p mold GaN contact layer 7 on the Mg dope p mold Ga1-XAlXN cladding layer 6 to the double using p-n junction in the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of terrorism structure, and forming an electrode 8 on the GaN contact layer, ohmic contact is acquired and luminous efficiency improves. Although the detailed principle was unknown, as a result of our measuring the hole carrier concentration of those layers, the p mold Ga1-XAlXN layer was about 1016-/cm3, and the p mold GaN layer was as high as about 1017-/cm3 a single figure. That is, the direction which forms an electrode in the direction of a layer with large hole carrier concentration guesses that it is what ohmic contact is easy to be acquired from. Moreover, by forming the p mold GaN contact layer 7 from which a presentation differs on the p mold GaAIN cladding layer 6, it becomes easy to produce the lattice defect by misfit in a p mold GaN layer, and crystallinity falls. In order to lessen misfit, little direction of aluminum mixed-crystal ratio of the p mold GaAIN cladding layer 6 is good. Therefore, the crystallinity of the p mold GaN contact layer 7 was good, and made the limited value less than 0.5 threshold value from which an electrode 8 and ohmic contact are obtained, i.e., X value.

[0016]

[Example] Below by metal-organic chemical vapor deposition, how to manufacture the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of this invention is stated.

[0017] After arranging [example 1] silicon on sapphire 1 in a reaction container and cleaning silicon on sapphire 1, growth temperature is set to 510 degrees C, hydrogen is used as carrier gas, ammonia and TMG (trimethylgallium) are used as material gas, and the GaN buffer layer 2 is grown up by about 200A thickness on silicon on sapphire.

[0018] Only TMG is stopped after buffer layer 2 growth, and temperature is raised to 1030 degrees C. If it becomes 1030 degrees C, similarly, TMG and ammonia gas will be used for material gas, silane gas will be used for dopant gas, and 4 micrometers of n mold GaN layers 3 which doped Si will be grown up.

[0019] Material gas and dopant gas are made as a stop after n mold GaN layer 3 growth, temperature is made into 800 degrees C, and a 0.15-micrometer Si dope Ga0.86aluminum0.14N layer is grown up as an n mold cladding layer 4 as material gas, using silane gas as TMG, TMA (trimethylaluminum), ammonia, and dopant gas.

[0020] Next, material gas and dopant gas are made as a stop, temperature is made into 800 degrees C, carrier gas is changed to nitrogen, and a 100A Si dope In0.01Ga0.99N layer is grown up as an n mold barrier layer 5 as material gas, using silane gas as TMG, TMI (trimethylindium), ammonia, and dopant gas.

[0021] Next, material gas and dopant gas grow up a stop and the 0.15-micrometer p mold Ga0.86aluminum0.14N layer which doped Mg as a p mold cladding layer 6, using Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl) as TMG, TMA, and ammonia and dopant gas as material gas by raising temperature to 1020 degrees C again.

[0022] Next, only TMA is stopped and 0.4 micrometers of Mg dope p mold GaN layers are grown up as a p mold contact layer 7.

[0023] A substrate is picked out from a reaction container after growth, annealing equipment performs the inside of nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing is performed for 20 minutes at 700 degrees C, and a p mold Ga0.86aluminum0.14N layer and a p mold GaN contact layer are further formed into low resistance.

[0024] The wafer obtained as mentioned above is etched as shown in drawing 1, the n mold GaN layer 3 is exposed, the electrode 8 which becomes the p mold GaN contact layer 7 from Au, and the electrode 9 which becomes the n mold GaN layer 3 from aluminum are formed, annealing is again performed at 500 degrees C, and an electrode and a gallium nitride system compound semiconductor are familiarized. After cutting the rest into the chip of 500-micrometer angle according to a conventional method, when it considered as light emitting diode, in 20mA of forward current, as for Vf, 5V and the luminescence wavelength of 370nm showed the property which was excellent in the radiant power output with 700 microwatts and 0.7% of luminous efficiency.

[0025] In the [example 2] example 1, when thickness of a Mg dope p mold GaN contact layer was set to 0.1 micrometers and also light emitting diode was obtained like the example 1, although luminescence wavelength

and a radiant power output were the same in 20mA of forward current, Vf fell even in 4V and luminous efficiency improved with 0.88%.

[0026] In the [example 2] example 1, when thickness of a p mold Mg dope p mold GaN contact layer was set to 0.1 micrometers and also light emitting diode was obtained like the example 1, although luminescence wavelength and a radiant power output were the same in 20mA of forward current, Vf fell even in 4V and luminous efficiency improved with 0.88%.

[0027] in the [example 3] example 1, when made [ many ] the flow rate of TMA, and aluminum mixed-crystal ratio of p mold cladding layer 6 was set to Ga0.55aluminum0.45N and also light emitting diode is obtained similarly, as for Vf, 6V and ohmic contact are acquired in 20mA of forward current — threshold value was shown mostly, luminescence wavelength was the same, and radiant power outputs were 400 microwatts and 0.2% of luminous efficiency.

[0028] In the [example 4] example 1, when n mold cladding layer 4 was not grown up and also light emitting diode was obtained like the example 1, although Vf was 5V, in 20mA of forward current, radiant power outputs were 200 microwatts and 0.2% of luminous efficiency.

[0029] In the [example 1 of comparison] example 1, when made [ many ] the flow rate of TMA, and aluminum mixed-crystal ratio of p mold cladding layer 6 was set to Ga0.5aluminum0.5N and also light emitting diode was obtained similarly, in 20mA of forward current, Vf went up even to 30V and it was checked that ohmic contact is not acquired. Since this component had large Vf, it stopped in addition, emitting light immediately.

[0030] Since it went up even to 30V and ohmic contact was not acquired, Vf stopped emitting light immediately like the example 1 of a comparison in 20mA of forward current in the [example 2 of comparison] example 1, when did not form p mold contact layer 7, the direct electrode was formed in p mold cladding layer 6 and also light emitting diode is obtained similarly.

[0031] Shortly after passing 20mA of forward current, it stopped emitting light in the [example 3 of comparison] example 1, when newly add TMI to material gas, change carrier gas to nitrogen, make growth temperature into 800 degrees C, and the Mg dope p mold In0.01aluminum0.14Ga0.85N cladding layer was grown up, when growing up p mold cladding layer 6, and also light emitting diode is obtained similarly.

[0032]

[Effect of the Invention] As explained above, since the gallium nitride system compound semiconductor light emitting device of this invention possesses the p mold GaN layer as a contact layer on a p mold GaAIN cladding layer, Vf can use it as the component which was low excellent in luminous efficiency. And by limiting aluminum mixed-crystal ratio of a p mold GaAIN layer, said p mold cladding layer excellent in crystallinity and said p mold contact layer could be obtained, and it has contributed to Vf fall greatly.

[0033] Furthermore, by carrying out the laminating of n mold gallium nitride system compound semiconductor layer, an n mold GaAIN cladding layer, and the n mold InGaN layer, and carrying out the laminating of said p mold GaAIN cladding layer and said p mold GaN contact layer, the light emitting device excellent in a radiant power output and luminous efficiency can be realized, and the utility value on the industry is large as a hint of the structure of a laser component which is not yet realized a \*\* sake.

[0034]

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The type section Fig. showing the structure of the light emitting device concerning one example of this invention.

## [Description of Notations]

- 1 .... Silicon on Sapphire
- 2 .... GaN Buffer Layer
- 3 .... N Mold Gallium Nitride System Compound Semiconductor Layer
- 4 .... N Mold Ga<sub>1</sub>-YAl<sub>YN</sub> Cladding Layer
- 5 .... N Mold InZGa<sub>1</sub>-ZN Barrier Layer
- 6 .... P Mold Ga<sub>1</sub>-XAl<sub>IXN</sub> Cladding Layer
- 7 .... P Mold GaN Contact Layer
- 8 Nine ... Electrode

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2778405号

(45)発行日 平成10年(1998)7月23日

(24)登録日 平成10年(1998)5月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 33/00  
H 01 S 3/18

識別記号

F I

H 01 L 33/00  
H 01 S 3/18

C

請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平5-79046

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(65)公開番号 特開平6-268259

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

審査請求日 平成7年(1995)11月27日

早期審査対象出願

(73)特許権者 000226057

日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜  
化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊橋 康弘 (外1名)

審査官 吉野 三寛

(56)参考文献 特開 平4-242985 (JP, A)  
特開 平3-218625 (JP, A)  
特開 平3-252177 (JP, A)  
JAN. J. APPL. PHYS., V  
OL. 32 (1993), P.P. L 8-L  
11, PART 2

最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドープされたp型G<sub>a<sub>1-x</sub></sub>A<sub>1-x</sub>N(但し、Xは0<X<0.5)クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドープされたp型GaNコンタクト層を具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型G<sub>a<sub>1-x</sub></sub>A<sub>1-x</sub>Nクラッド層の膜厚は10オングストローム以上、0.2μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記p型GaNコンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、0.5μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導

2

体発光素子。

【請求項4】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型G<sub>a<sub>1-y</sub></sub>A<sub>1-y</sub>Nクラッド層(但し、Yは0<Y<1)と、n型I<sub>n</sub>zG<sub>a<sub>1-z</sub></sub>N活性層(但し、Zは0<Z<1)とが順に積層されており、そのn型I<sub>n</sub>zG<sub>a<sub>1-z</sub></sub>N活性層の上に、前記p型G<sub>a<sub>1-x</sub></sub>A<sub>1-x</sub>Nクラッド層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧(V<sub>f</sub>)が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】GaN、GaAIN、InGaN、InAlGaN等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV~6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドープした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】MIS構造の発光素子は、一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特願平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を400°C以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

【0004】p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子として、例えば特開平4-242985号公報において、ダブルヘテロ構造のレーザー素子が提案されており、また特開平4-209577号公報ではInGaAINを発光層とするダブルヘテロ構造の発光ダイオードが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】p-n接合の半導体発光素子は、ホモ構造よりもダブルヘテロ構造の方が発光出力が大きく、またレーザー素子は少なくともヘテロ構造でなければ実現できないことは知られている。しかしながら、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現した場合、用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の種類、組成比等の要因により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が著しく異なってくるので発光出力に大きな差が現れる。極端な場合には全く発光を示さない素子ができてしまうのが現実である。しかも、実際に電極を設けて素子構造とした場合、窒化ガリウム系化合物半導体のp型結晶と、そのp型結晶に形成する電極とがオーミック接触していないため、定められた順方向電流に対し、順方向電圧(Vf)が高くなり、発光効率が低下するという問題がある。このため、未だ窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、ヘテロ構造の発光ダイオードは製品化されておらず、レーザー素子に至っては発振さえしていないのが実状である。

【0006】従って、本発明の第1の目的は、p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりVfを低下させ、発光効率を向上させることにある。また、第2の目的はその窒化ガリウム系化合物半導体を用いて、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素

子の発光出力を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】我々は、特定のp型窒化ガリウム系化合物半導体の上に積層したp型窒化ガリウムに電極を形成することにより、電極とp型窒化ガリウム層とのオーミック接触が得られ、発光効率が向上することを新たに見いだした。さらにそのp型窒化ガリウム系化合物半導体層を用いた発光素子を特定のダブルヘテロ構造とし、ダブルヘテロ構造を構成する窒化ガリウム系化合物半導体の種類を限定することにより、最も結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を積層した素子が得られ、発光出力が向上することを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドープされたp型GaxAl1-xN(但し、Xは0<X<0.5)クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドープされたp型GaNコントラクト層を具備することを特徴とし、さらに特定のダブルヘテロ構造の発光素子は、n

10型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型GaxAl1-yNyクラッド層(但し、Yは0<Y<1)と、n型InzGax-yN活性層(但し、Zは0<Z<1)と、前記p型GaxAl1-xNクラッド層と、前記p型GaNコントラクト層とが積層されていることを特徴とする。

【0008】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。下から順に、基板1の上に、バッファ層2と、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3と、n型GaxAl1-yNyクラッド層4(0<Y<1)と、n型InzGax-yN(0<Z<1)活性層5と、Mgドープp型GaxAl1-xN(0<X<0.5)クラッド層6と、Mgドープp型GaNコントラクト層7とが順に積層された構造を有する。なお、8はMgドープp型GaNコントラクト層7に設けられた電極、9はn型窒化ガリウム系化合物半導体層3に設けられた電極である。基板1にはサファイア、ZnO、SiC、Si等が使用される。バッファ層2にはAIN、GaN、GaN等が使用される。

【0009】前記、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3の種類は特に限定するものなく、GaN、GaAIN、InGaN、InAlGaN等、ノンドープ(無添加)の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えばSi、Ge、Te、Se等のn型ドーパントをドープしてn型特性を示すよう成長した層を用いることができる。

【0010】次に、n型GaxAl1-yNyクラッド層4は、その組成をInを含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、n型GaxAl1-yNyクラッド層4に新たにインジウムを含有させると、クラッド層4の結晶性が悪くなり、発光出力が低

下するからである。また、n型  $Ga_{1-y}Al_yN$  クラッド層のY値を  $0 < Y < 1$  の範囲とすることにより、n型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができる。さらに好ましくは、Y値を 0.5 以下とすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよいn型クラッド層4が得られる。n型  $Ga_{1-y}Al_yN$  クラッド層4には、前記したように、ノンドープの  $Ga_{1-y}Al_yN$ 、またはn型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した  $Ga_{1-y}Al_yN$  を用いることができる。

【0011】次に、n型  $In_xGa_{1-x}N$  活性層5は、その組成を  $Al$  を含まない三元混晶の窒化インジウムガリウムとする必要がある。なぜなら、活性層は発光層であり、この発光層に  $Al$  を含有させると深い準位の発光が現れ、 $InGaN$  のバンド間発光を阻害する傾向にあるため、活性層として使用することは好ましくない。n型  $In_xGa_{1-x}N$  活性層5は、そのZ値を  $0 < Z < 1$  の範囲にすることにより、発光波長を紫色から赤色にまで変換させることができるために、非常に有利である。n型  $In_xGa_{1-x}N$  活性層は、前記したように、ノンドープの  $In_xGa_{1-x}N$  層、またはn型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した  $In_xGa_{1-x}N$  層が使用できる。また、発光中心としてMg、Zn、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した  $In_xGa_{1-x}N$  層を使用することもできる。さらにn型ドーパント、およびp型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した  $In_xGa_{1-x}N$  層も使用できる。これらのドーパントをドープしてn型とすることにより、発光色の色純度をよくし、発光出力を向上させることができる。

【0012】次に、Mgドープp型  $Ga_{1-x}Al_xN$  クラッド層6は、n型  $Ga_{1-y}Al_yN$  クラッド層4と同じく、その組成を  $In$  を含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、前記したようにインジウムを含有させることにより、p型クラッド層6の結晶性が悪くなり、p型特性を示しにくくなるからである。また、p型  $Ga_{1-x}Al_xN$  クラッド層6のX値は  $0 < X < 0.5$  の範囲にする必要がある。0より大きくすることにより、p型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とことができ、0.5より小さくすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよいp型クラッド層6が得られる。逆に0.5以上であると、p型クラッド層6の上に積層するp型  $GaN$  コンタクト層7の結晶性が悪くなり、コンタクト層7と電極8とのオーミック接触が得られないため、0.5未満を限定値とした。またさらに、このMgドープp型  $Ga_{1-x}Al_xN$  クラッド層6の膜厚は、10オングストローム以上、 $0.2\mu m$ 以下の範囲にすることが好ましい。10オングストロームより薄いと、その下に積層するn型  $In_xGa_{1-x}N$  活性層5と電気的に短絡しやすくなり、クラッド層として作用しにくい。逆に  $0.2\mu m$  よりも厚い

と結晶にクラックが入りやすくなり結晶性が悪くなる傾向にある。さらに、このp型  $Ga_{1-x}Al_xN$  クラッド層において、重要なことはp型ドーパントをMgとして、このMgによりp型特性を得ていることである。このMgのかわりに他のp型ドーパント、例えばZn、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドープするとp型特性が得られにくくなり、発光出力が低下する傾向にある。

【0013】次に、Mgドープp型  $GaN$  コンタクト層7は、その組成を  $In$ 、 $Al$  を含まない二元混晶の窒化ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、アルミニウムを含有させることにより、電極8とオーミック接触が得られにくくなり、発光効率が低下するからである。特に、そのp型  $GaN$  コンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、 $0.5\mu m$ 以下に調整することが好ましい。10オングストロームよりも薄いと、p型  $GaAlN$  クラッド層6と電気的に短絡しやすくなり、コンタクト層として作用しにくい。また、三元混晶の  $GaAlN$  クラッド層6の上に、組成の異なる二元混晶の  $GaN$  コンタクト層を積層するため、逆にその膜厚を  $0.5\mu m$ よりも厚くすると、結晶間のミスフィットによる格子欠陥が  $GaN$  コンタクト層7中に発生しやすく、結晶性が低下する傾向にある。なお、コンタクト層7の膜厚は薄いほどVfを低下させ発光効率を向上させることができる。また、このp型  $GaN$  コンタクト層7のp型ドーパントはMgである必要がある。Mgのかわりに他のp型ドーパントをドープするとp型特性が得られにくくなる傾向にあり、またオーミック接触が得られにくい傾向にある。

【0014】また、p型  $Ga_{1-x}Al_xN$  クラッド層6、p型  $GaN$  層をさらに低抵抗化する手段として、上記した特願平3-357046号に開示する400°C以上のアニーリング処理を行ってもよい。アニーリングを行うとp型クラッド層、およびp型コンタクト層、両方が抵抗化し、発光出力をより向上させることができる。

【0015】

【作用】p-n接合を用いたダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgドープp型  $Ga_{1-x}Al_xN$  クラッド層6の上に、Mgドープp型  $GaN$  コンタクト層7を形成し、その  $GaN$  コンタクト層の上に電極8を形成することによりオーミック接触が得られ、発光効率が向上する。詳しい原理は不明であるが、我々がそれらの層のホールキャリア濃度を測定した結果、p型  $Ga_{1-x}Al_xN$  層はおよそ  $10^{16}/cm^3$  であり、p型  $GaN$  層はおよそ  $10^{17}/cm^3$  と一桁高かつた。つまり、ホールキャリア濃度の大きい層の方に電極を形成する方がオーミック接触が得られやすいのではないかと推察する。また、p型  $GaAlN$  クラッド層6の上に組成の異なるp型  $GaN$  コンタクト層7を形成することにより、p型  $GaN$  層にミスフィットによる格子欠陥が生じやすくなり、結晶性が低下する。ミスフィット

を少なくするには、p型GaNクラッド層6のAl混晶比は少ない方がよい。従って、p型GaNコンタクト層7の結晶性がよく、電極8とオーミックコンタクトが得られる限界値、即ち、X値0.5未満を限定値とした。

【0016】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510°Cにセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、サファイア基板上にGaNバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0018】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030°Cまで上昇させる。1030°Cになったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドープしたn型GaN層3を4μm成長させる。

【0019】n型GaN層3成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800°Cにして、原料ガスとしてTMGとTMA(トリメチルアルミニウム)とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型クラッド層4としてSiドープGaN 0.86A 10.14N層を0.15μm成長させる。

【0020】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800°Cにして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI(トリメチルインジウム)とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型活性層5としてSiドープIn 0.01Ga 0.99N層を100オングストローム成長させる。

【0021】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020°Cまで上昇させ、原料ガスとしてTMGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)とを用い、p型クラッド層6として、Mgをドープしたp型GaN 0.86A 10.14N層を0.15μm成長させる。

【0022】次に、TMAのみ止めて、p型コンタクト層7として、Mgドープp型GaN層を0.4μm成長させる。

【0023】成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700°Cで20分間アニーリングを行い、p型GaN 0.86A 10.14N層、p型GaNコンタクト層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られたウエハーを図1に示すようにエッチングして、n型GaN層3を露出させ、p型GaNコンタクト層7にはAuとなる電極8、n型GaN層3にはAlとなる電極9を設け、5

00°Cで再度アニーリングを行い電極と窒化ガリウム系化合物半導体とをなじませる。後は、常法に従い500μm角のチップにカットした後、発光ダイオードとしたところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは5V、発光波長370nmで発光出力は700μW、発光効率0.7%と優れた特性を示した。

【0025】【実施例2】実施例1において、Mgドープp型GaNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、Vfが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0026】【実施例2】実施例1において、p型Mgドープp型GaNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、Vfが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0027】【実施例3】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGaN 0.55A 10.45Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは6Vとオーミック接触が得られているほぼ限界値を示し、発光波長は同一で、発光出力は400μW、発光効率0.2%であった。

【0028】【実施例4】実施例1において、n型クラッド層4を成長しない他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは5Vであったが、発光出力は200μW、発光効率0.2%であった。

【0029】【比較例1】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGaN 0.5A 10.5Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは30Vにまで上昇しオーミック接触が得られていないことが確認された。なお、この素子はVfが大きいため、すぐに発光しなくなった。

【0030】【比較例2】実施例1において、p型コンタクト層7を形成せず、p型クラッド層6に直接電極を形成する他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、Vfは30Vにまで上昇し、オーミック接触が得られていないため、比較例1と同様にすぐに発光しなくなった。

【0031】【比較例3】実施例1において、p型クラッド層6を成長する際、原料ガスに新たにTMIを加え、キャリアガスを窒素に切り替え、成長温度を800°CにしてMgドープp型In 0.01A 10.14GaN 0.85Nクラッド層を成長させる他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mA流すとすぐに発光しなくなった。

## 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p型GaNクラッド層の上に、コンタクト層としてp型GaN層を具備しているため、 $V_f$ が低く発光効率に優れた素子とすることができる。しかもp型GaN層のAl混晶比を限定することにより結晶性に優れた前記p型クラッド層、前記p型コンタクト層を得ることができ、 $V_f$ 低下に大きく寄与している。

【0033】さらに、n型窒化ガリウム系化合物半導体層、n型GaNクラッド層、n型InGaN層を積層し、前記p型GaNクラッド層、前記p型GaNコンタクト層を積層することにより発光出力、発光効率に優れた発光素子を実現でき、そのため、未だ実現されていないレーザー素子の構造のヒントとして、その産業上\*

\*の利用価値は大きい。

## 【0034】

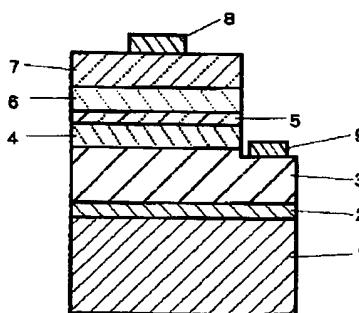
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

## 【符号の説明】

- 1 . . . . . サファイア基板
- 2 . . . . . GaNバッファ層
- 3 . . . . . n型窒化ガリウム系化合物半導体層
- 4 . . . . . n型 $G_{1-x}A_{1-y}N$ クラッド層
- 5 . . . . . n型 $In_xG_{1-x}N$ 活性層
- 6 . . . . . p型 $G_{1-x}A_{1-y}N$ クラッド層
- 7 . . . . . p型GaNコンタクト層
- 8 . . . . . 電極
- 9 . . . . . 電極

【図1】




---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. <sup>6</sup>, D B名)

H01L 33/00